

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of barium titanate which consists of the following process.

(b) The 1st process of heating barium oxalate titanyl 4 hydrate by oxygen environment.

(**) The 2nd process of heating under decompression output acquired by the 1st process of the above.

[Claim 2]In a manufacturing method of the barium titanate according to claim 1, cooking temperature of the 1st process is in the range of 300-500 **, and cooking temperature of the 2nd process is in the range of 550-800 **.

[Claim 3]In a manufacturing method of the barium titanate according to claim 1, cooking temperature of the 1st process is in the range of 360-400 **, and cooking temperature of the 2nd process is in the range of 600-720 **.

[Claim 4]In a manufacturing method of the barium titanate according to claim 2 or 3, oxygen is passed at the 1st process and it decompresses below to 10^{-3} Torr at the 2nd process.

[Claim 5]In a manufacturing method of the barium titanate according to claim 4, the range of 1 to 5 hours has heating of the 1st process, and the range of 0.5 to 5 hours has heating of the 2nd process.

[Claim 6]In a manufacturing method of the barium titanate according to claim 5, mean particle diameter of output acquired by the 2nd process is in the range of 10-100 nm.

[Claim 7]In a manufacturing method of the barium titanate according to claim 6, Ba/Ti of output acquired by the 2nd process is in the range of 0.98-1.02.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of barium titanate.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although the barium titanate particles which serve as a raw material of a multilayer ceramic capacitor or an electron device until now have been produced by the following methods, while microatomization of a raw material will progress in the future, they have a problem.

[0003]First, a solid phase technique produces barium titanate particles by carrying out weighing of titanium oxide and the barium carbonate, and heat-treating them at a not less than 1000 ** elevated temperature. Although particles without an impurity or a defect are obtained by this method, in order to make it react at an elevated temperature, it becomes a coarse particle whose particle diameter is about several micrometers, and there is a problem of being unsuitable in generation of particles.

[0004]Next, in order to grow up a liquid phase process in a solution from Ba, Ti ion, etc., control of the particle diameter of barium titanate particles is easy for it from several nanometers to several 100 nm. However, as for impurities, such as a hydroxyl group (OH) in a solution, and hydrocarbon, in being incorporated in a crystal, and the obtained Ba/Ti ratio of particles, Ba ion certainly runs short during generation of barium titanate particles, and they have the problem that defective concentration becomes high. Therefore, when these particles are used as the raw material of an electron device, the organization which had many caves in particles cannot generate, and a good electrical property

cannot be acquired.

[0005]Next, the usual thermal decomposition method of barium oxalate titanyl produces barium titanate particles by carrying out the pyrolysis of the barium oxalate titanyl in the air. By this method, the heat treatment temperature of not less than 850 ** is needed for compounding barium titanate particles. By this method, although barium titanate particles without the impurity which is the feature of a solid phase technique, or a defect are obtained, that particle diameter has the problem that the particles below this particle diameter are unproducible in order to grow to at least 150 nm. Therefore, the actual condition is that development of the technique of compounding the barium titanate particles which have the particle diameter of 100 nm or less, and have neither an impurity nor a defect is expected.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As mentioned above, in the pyrolysis in the inside of the usual air, since it goes via barium carbonate and titanium oxide as intermediate reaction material, it becomes a problem that a not less than 850 ** elevated temperature is needed. Therefore, it is required to establish the synthetic method of the barium titanate particles which do not go via barium carbonate and titanium oxide as intermediate reaction material.

[0007]Therefore, improve the thermal decomposition method of the barium oxalate titanyl which can compound barium titanate particles without an impurity or a defect in the conventional synthetic method, it is made to develop further, and it seems that it is necessary to examine how to compound a 10-100-nm barium titanate particle.

[0008]This invention is made in view of such a technical problem, and is a thing.

The purpose is to provide the manufacturing method of the barium titanate particles which have ***** or cubic structure which has the following particle diameter and has neither an impurity nor a defect.

[0009]

[Means for Solving the Problem]A manufacturing method of barium titanate of this invention is the method of consisting of the following process. (b) The 1st process of heating barium oxalate titanyl 4 hydrate by oxygen environment. (**) The 2nd process of heating under decompression output acquired by the 1st process of the above.

[0010]Here, in a manufacturing method of above-mentioned barium titanate, cooking temperature of the 1st process may be in the range of

300–500 **, and cooking temperature of the 2nd process may be in the range of 550–800 **. In a manufacturing method of above-mentioned barium titanate, cooking temperature of the 1st process may be in the range of 360–400 **, and cooking temperature of the 2nd process may be in the range of 600–720 **.

[0011]In a manufacturing method of above-mentioned barium titanate, oxygen may be passed at the 1st process and it may decompress below to 10^{-3} Torr at the 2nd process. In a manufacturing method of above-mentioned barium titanate, the range of 1 to 5 hours may have heating of the 1st process, and the range of 0.5 to 5 hours may have heating of the 2nd process. In a manufacturing method of above-mentioned barium titanate, mean particle diameter of output acquired by the 2nd process may be in the range of 10–100 nm. In a manufacturing method of above-mentioned barium titanate, Ba/Ti of output acquired by the 2nd process may be in the range of 0.98–1.02.

[0012]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the embodiment of the invention concerning the manufacturing method of barium titanate is described.

[0013]It turns out that particle diameter will not become large but detailed barium titanate particles will be obtained by the research before us if a pyrolysis is carried out exhausting barium oxalate titanyl in a vacuum. However, the obtained barium titanate takes ***** useful as an electronic industry material, or not a cubic but hexagonal structure. Barium titanate of hexagonal structure was not useful as an electronic industry material, for this reason, hexagonal generation was controlled, and it became a problem how the barium titanate particles of ***** or cubic structure can be obtained.

[0014]Then, when it investigates about a hexagonal mechanism of production, it has turned out that oxygen is drawn out too much in the case of desorption of the carbon compounds by the pyrolysis in the inside of a vacuum, the defect which it is returned to trivalent and the valence of titanium generates from the usual tetravalence as a result is made into a starting point, and hexagonal structure generates. Then, the thing for which the defective generation by valence change of titanium is controlled by changing into the state where a lot of oxygen is in atmosphere in the case of desorption by the pyrolysis of carbon compounds in order not to make a defect generate, And it exhausted, when the pyrolysis was completed, and it examined obtaining the detailed barium titanate particles of ***** or cubic structure by heat-

treating in a vacuum.

[0015]The manufacturing method of barium titanate of this invention consists of the 1st process shown below and the 2nd process.

[0016]First, the 1st process is explained. The 1st process is a process of heating barium oxalate titanyl 4 hydrate (it calls $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)$ and $4\text{H}_2\text{O}$, and the following "oxalate hydrate") by oxygen environment. The

raw material used for the 1st process is not necessarily limited to an above-mentioned oxalate hydrate. In addition to this, the raw material used for the 1st process can mention the mixture of barium and a titanium alkoxide, etc.

[0017]In the 1st process, in order to use oxygen environment, oxygen is passed. Here, as for the flow of oxygen, it is desirable to use 50-600-ml the range for /. It is because there is an advantage that oxidation is fully performed when the flow of oxygen is carried out within the limits of this.

[0018]Next, the temperature conditions in the 1st process are explained. raising temperature at the rate of predetermined in the 1st process -- time maintenance predetermined at a predetermined temperature after that -- it carries out. And temperature is dropped at the rate of predetermined. Here, as for a heating rate, it is desirable that it is in 1-10 ** the range for /. It is because there is an advantage that oxidation is fully performed when a heating rate is carried out within the limits of this.

[0019]When maintaining to a predetermined temperature after temperature up, it is desirable that it is in the range in which this cooking temperature is 300-500 **, and it is still more desirable that it is in the range whose cooking temperature is 360-400 **. It is because there is an advantage that crystallization of barium carbonate can be controlled when cooking temperature is carried out within the limits of this.

[0020]As for cooking time, when maintaining to a predetermined temperature, it is desirable that it is in the range of 1 to 5 hours. It is because there is an advantage that can control crystallization of barium carbonate and oxidation is fully performed when cooking time is carried out within the limits of this.

[0021]After maintaining to a predetermined temperature, temperature is dropped at the rate of predetermined. Here, as for a temperature falling speed, it is desirable to use 1-10 ** the range for /. It is because there is an advantage that crystallization of barium carbonate can be

controlled when a temperature falling speed is carried out within the limits of this.

[0022]Below, the 2nd process is explained. The 2nd process is a process of heating under decompression the output acquired by the 1st above-mentioned process. It is desirable to decompress below to 10^{-3} Torr in the 2nd process. It is because there is an advantage that the decomposition temperature of barium carbonate can be fallen when a degree of vacuum is carried out within the limits of this.

[0023]Next, the temperature conditions in the 2nd process are explained. raising temperature at the rate of predetermined in the 2nd process -- time maintenance predetermined at a predetermined temperature after that -- it carries out. And temperature is dropped. Here, as for a heating rate, it is desirable to use 1-10 ** the range for /. It is because there is an advantage that the decomposition temperature of barium carbonate can be fallen when a heating rate is carried out within the limits of this.

[0024]When maintaining to a predetermined temperature after temperature up, it is desirable that it is in the range whose cooking temperature is 550-800 **, and it is still more desirable that it is in the range whose cooking temperature is 600-720 **. It is because there is an advantage that the barium titanate particles of nm size can be obtained when cooking temperature is carried out within the limits of this.

[0025]As for cooking time, when maintaining to a predetermined temperature, it is desirable that it is in the range of 0.5 to 5 hours. It is because there is an advantage that the barium titanate particles of nm size can be obtained when cooking time is carried out within the limits of this.

[0026]Temperature is dropped after maintaining to a predetermined temperature. Here, methods of dropping temperature include two, or [whether it quenches or / making it descend at the rate of predetermined]. It quenches because there is an advantage of controlling increase of the particle diameter of barium titanate particles.

[0027]When dropping temperature at the rate of predetermined, it is desirable to make a temperature falling speed into 1-10 ** the range for /. It is because there is an advantage that precise control of the particle diameter of barium titanate particles is attained when a temperature falling speed is carried out within the limits of this.

[0028]Below, the output acquired by the 2nd process is explained. The mean particle diameter of the output acquired by the 2nd process is in

the range of 10–100 nm. If mean particle diameter is within the limits of this, it can sinter at a temperature lower about hundreds degrees than the usual particle diameter of not less than 1000 nm. Or there is an advantage that it can be used as a raw material of a multilayer ceramic capacitor.

[0029]The Ba/Ti ratio of the output acquired by the 2nd process is in the range of 0.98–1.02. When Ba/Ti is within the limits of this, there is an advantage that the performance as an original dielectric can be demonstrated.

[0030]In an above-mentioned embodiment, in the 1st process and 2nd process, independently, although temperature up, prescribed temperature maintenance, and a temperature fall were performed, the method of heating is not necessarily limited to this, respectively. In addition, the method of carrying out temperature up to the temperature which should be maintained at the 2nd process, maintaining to a predetermined temperature, changing atmosphere, after carrying out temperature up at the 1st process and maintaining to a predetermined temperature, and lowering after that is also employable.

[0031]As for this invention, it is needless to say that various composition can be taken in addition to this, without deviating from the gist of not only an above-mentioned embodiment but this invention.

[0032]

[Example]Next, the example concerning this invention is described concretely. However, as for this invention, it is needless to say that it is not what is limited to these examples. Here, production of the particles by 2 process heating method is explained.

[0033]In this example, in order to produce BaTiO_3 particles with 2 process heating method, the following devices were produced. That is, in this device, piping for letting gas pass was carried out to the lid of the sample chamber. The thermo couple was attached to the sample chamber so that the temperature of a sample could be measured.

[0034]In the 1st process, the flow of oxygen was adjusted with the flow instrument, and an exit is wide opened in the atmosphere and maintained the sample chamber at atmospheric pressure. At the 2nd process, it exhausted with the vacuum pump and the pressure was checked with the PIRANI gauge.

[0035]First, the 1st process is explained. The purpose here is to investigate the substance generated by heat treatment in oxygen in the 1st process. First, an experimental method is explained. In the 1st process, the commercial thing (trade name: HPBTO-1, product made

from Fuji Titanium) was used as an oxalate hydrate. This oxalate hydrate is 99.8 % of the weight in purity.

[0036]First, weighing of the oxalate hydrate was carried out, it put in to the platinum crucible, and a proper quantity of quartz glass wool was packed. This was heat-treated passing oxygen with an electric furnace. Temperature up and a temperature fall were performed by a part for 10 **/, and it held for 1 hour. The retention temperature of heat treatment and the conditions of the oxygen flow rate were summarized in Table 1.

[0037]

[Table 1]

酸素中の熱処理条件		
条件	酸素流量 (ml / 分)	温度
(1)	50	365℃
(2)	50	400℃
(3)	100	400℃

[0038]The conditions (2) and (3) compared the difference according the difference arising from change of retention temperature to an oxygen flow rate at the conditions (1) and (2). After heating, after returning to the room temperature, weighing was carried out, and it asked for the mass change before and behind heating.

[0039]First, comparison by retention temperature is performed. What calculated mass change was summarized in Table 2.

[0040]

[Table 2]

酸素中の熱処理による質量変化 (保持温度による比較)				
条件	加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
(1)	3.0072	1.9981	1.0091	33.556
(2)	3.0079	1.9727	1.0352	34.416

[0041]When it took notice of loss in quantity (%), loss in quantity had (more 2) with a high temperature than (1). moreover -- becoming 36.020% when loss in quantity when it assumes that the oxalate hydrate decomposed into TiO_2 and BaCO_3 of equimolar thoroughly is calculated -- about [of this heat treatment / loss in quantity and] -- I did one. From this, it was thought that the presentation of the sample heat-treated in oxygen was the same as TiO_2 of equimolar and the mixture of BaCO_3 .

[0042]Next, comparison by an oxygen flow rate was performed. What

calculated mass change was summarized in Table 3.

[0043]

[Table 3]

酸素中の熱処理による質量変化 (酸素流量による比較)

条件	加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
(2)	3.0079	1.9727	1.0352	34.416
(3)	3.0005	1.9633	1.0372	34.568

[0044]When it took notice of loss in quantity (%), loss in quantity had more slightly than (2) (much 3) with many oxygen flow rates. the loss in quantity after 36.020% which is loss in quantity when it assumes that the oxalate hydrate decomposed (3) into TiO_2 and BaCO_3 of equimolar thoroughly, and heat treatment -- about -- I did one. From this, it was thought that the presentation of the sample heat-treated in oxygen was the same as TiO_2 of equimolar and the mixture of BaCO_3 .

[0045]Next, in order to investigate structure, XRD and RAMAN estimated the sample of (3). The measurement result of XRD of the sample heat-treated on conditions (3) is shown in drawing 1. It turned out that a XRD chart is not the structure which the very broadcloth peak was observed and was orderly.

[0046]Since a crystal structure was not observed from XRD, in order to investigate the structure in the still more detailed range, evaluation by RAMAN spectroscopy was performed. Only the sample produced on condition of (3) performed this evaluation. The RAMAN measurement result of the sample heat-treated on conditions (3) is shown in drawing 2. It turned out that only a line like the lap of a broadcloth peak is seen from a RAMAN spectrum, and it does not have an orderly structure in the detailed range.

[0047]When the above was summarized, in heat treatment in oxygen of the 1st process, it turned out that AMORUFASU of the same presentation as TiO_2 of equimolar and the mixture of BaCO_3 generates.

[0048]Below, the 2nd process is explained. The purpose here is to investigate the substance generated by heat treatment in a vacuum in the 2nd process.

[0049]An experimental method is explained. The sample heat-treated by -400 ** and, and 1-hour maintenance) by 100 ml of condition (3) (oxygen flow rate/produced at the 1st above-mentioned process was used. First, weighing of the sample was carried out, it put into the

platinum crucible, and a proper quantity of silica wool was packed. After performing preliminary exhaust air, heating by an electric furnace was performed. Temperature up was performed by a part for 10 **/. The retention temperature of heat treatment and the conditions of retention time were summarized in Table 4.

[0050]

[Table 4]

真空中の熱処理条件

条件	温度	保持時間 (h)	降温
(1)	6 0 0℃	1	1 0℃/分
(2)	6 2 0℃	0. 5	急冷
(3)	6 8 0℃	0. 5	急冷
(4)	7 2 0℃	0. 5	急冷

[0051](2) - (4) compared the difference according the difference arising from cooling conditions to retention temperature at (1) and (2). After heating, after returning to the room temperature, weighing was carried out, and it asked for mass change. All performed evaluation by XRD.

[0052]First, comparison by cooling conditions was performed. Powder with white all was obtained. Mass change of (1) and (2) was summarized in Table 5.

[0053]

[Table 5]

真空中の熱処理による質量変化 (酸素流量による比較)

条件	加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
(1)	0. 4997	0. 4090	0. 0970	18. 2
(2)	0. 5023	0. 4376	0. 0647	12. 6

[0054]When it took notice of loss in quantity (%), loss in quantity had (more 1) with long retention time. moreover -- mass change is 15.9% when it assumes that the reaction (formula 1) which BaTiO_3 generates from the equimolar mixture of TiO_2 and BaCO_3 progressed thoroughly -- loss in quantity of two samples -- about [this and] -- I did one. From this, it turned out that BaTiO_3 is generating each.

$\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ (**) ... (formula 1)

[0055]The XRD measurement result of the sample heat-treated on the conditions (1) and (2) to drawing 3 - 4 is shown. From any XRD chart, the peak peculiar to cubic BaTiO_3 and hexagonal BaTiO_3 near [very

broadcloth / the 2nd phase] 26 degree and near 41 degree has been checked to the 1st phase. This showed that BaTiO_3 was generating both.

[0056]Next, the crystallite diameter was calculated from the half peak width of the cubic (111) peak (38 degrees – 40 degrees) of these XRD charts. The formula 2 was used for calculation of a crystallite diameter. $D_{hkl} = (K\lambda) / (\beta \cos \theta)$... (formula 2)

Crystallite size (m) vertical to D_{hkl} : (hkl) here

K: Constant 0.9 λ : Wavelength (m) of X-rays

β : Half peak width (rad)

θ : Angle of diffraction (rad)

[0057]Half peak width, and it asked for it from the Gaussian curve. [the peak part (38 degrees – 40 degrees) of the XRD measurement result]

[the gauss function] The half peak width β amended the optical system. The powder of the SrTiO_3 single crystal was used for the

standard sample with the external standard method. A correction formula is shown in the formula 3.

$\beta_{\text{corrected}} = \beta - b$... (formula 3)

It is here and is β :correction value (rad).

B: Measured value of a sample (rad)

b: Measured value of a standard sample (rad)

The calculation result of the crystallite diameter was summarized in Table 6.

[0058]

[Table 6]

真空中の熱処理した試料の結晶子径（保持時間による比較）

条件	λ (nm)	β (10^{-1} rad)	回折角 ($^{\circ}$)	D_{111} (nm)
(1)	0.1541	8.025	19.33	18.31
(2)	0.1542	8.832	19.33	16.64

[0059]When the crystallite diameter D_{hkl} was observed, it turned out that the direction of (2) has a detailed crystallite diameter and it is said that (2) with short retention time can produce detailed BaTiO_3 particles.

This was considered because it does not exist in the temperature region which carries out nuclear growth for a long time.

[0060]Next, comparison by retention temperature was performed.

Powder with white all was obtained. Mass change of conditions (2), (3), and (4) was summarized in Table 7.

[0061]

[Table 7]

真空中の熱処理による質量変化 (酸素流量による比較)

条件	加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
(2)	0.5023	0.4376	0.0647	12.6
(3)	0.5045	0.4398	0.0656	13.0
(4)	0.5027	0.4364	0.0663	13.2

[0062]It turned out that there is slightly so much loss in quantity that retention temperature is high when it takes notice of loss in quantity (%). moreover -- mass change is 15.9% when it assumes that the reaction which BaTiO_3 generates from the equimolar mixture of TiO_2 and BaCO_3 progressed thoroughly -- loss in quantity of three samples -- about [this and] -- I did one. From this, BaTiO_3 was generating each, and it was thought that the reaction was progressing, so that retention temperature was high.

[0063]The XRD measurement result of the sample heat-treated by condition (2) - (4) to drawing 4 - 6 is shown. From any XRD chart, the peak peculiar to cubic BaTiO_3 and hexagonal BaTiO_3 near [very broadcloth / the 2nd phase] 26 degree and near 41 degree has been checked to the 1st phase. The hexagonal peak shows the tendency which becomes broadcloth, so that retention temperature is high, and hexagonal removal found that it was effective to make retention temperature high.

[0064]Next, the crystallite diameter was calculated from the half peak width of the cubic (111) peak (38 degrees - 40 degrees) of these XRD charts. The formula 2 and the formula 3 were used for calculation of a crystallite diameter. The calculation result of the crystallite diameter was summarized in Table 8.

[0065]

[Table 8]

真空中の熱処理した試料の結晶子径 (保持温度による比較)

条件	λ (nm)	β (10^{-3} rad)	回折角 ($^\circ$)	D_{111} (nm)
(2)	0.1542	8.832	19.33	16.64
(3)	0.1542	8.919	19.36	16.48
(4)	0.1542	6.625	19.40	22.19

[0066]As for (2) and (3), when the crystallite diameter Dhkl was observed, (4) of retention temperature was the largest, and it almost the

same. [highest] It was thought from these crystallite diameters having temperature dependence that a degree of sintering was among the BaTiO_3 particles produced with this 2 process heating method.

[0067]When the above was summarized, heat treatment in a vacuum showed that the amorphous sample crystallized and BaTiO_3 whose crystallite diameter is about 17–25 nm could be generated with 2 process heating method at the 1st process. A crystal structure is cubic BaTiO_3 mostly and hexagonal BaTiO_3 was checked very slightly.

[0068]The above-mentioned result showed that BaTiO_3 particles were producible with 2 process heating method. Then, we decided to perform characterization about this BaTiO_3 particle further.

[0069]Here, an experimental method is explained. Evaluation used RAMAN-TEM-IR-TG-DTA-BET. The valuation method and the sample were summarized in Table 9. The number and conditions of the sample were based on Table 4. The sample of the conditions (2) in Table 4, (3), and (4) was used.

[0070]

[Table 9]

評価方法と試料

評価方法	試料
RAMAN (微細な結晶構造)	(2) (3) (4)
TEM (凝集状態と粒径)	(2)
IR (不純物)	(2) (3) (4)
TG-DTA (不純物)	(2)
BET (表面積)	(2)

[0071]An evaluation result is explained. The Raman spectrum of (2), (3), and (4) is shown in drawing 7 – 9. All have checked the peak of cubic BaTiO_3 and hexagonal BaTiO_3 . The peak of hexagonal BaTiO_3 showed the tendency which becomes broadcloth, and was in agreement with the result of XRD, so that retention temperature was high. Also from here, it turned out that it is effective in removal of hexagonal BaTiO_3 to make retention temperature high.

[0072]Drawing 10 – 11 are the TEM photographs which observed the particles of (2). The particles believed to be hexagonal BaTiO_3 from TEM observation were not discovered.

[0073]Signs that how many particles had lapped were observed in drawing 10. There is no grain boundary carried out clearly between grains, a crevice did not exist, either, but it was thought that it was condensing by quite strong power.

[0074]Drawing 11 is the particles in the state where it distributed only to one particle. The lattice plane carried out clearly could be observed, and since the number of the directions was one, it was thought that it was a single crystal particle. The number of the line which shows a lattice plane was 41.

[0075]As a result of performing electron diffraction about this particle, the spot carried out clearly as shown in drawing 12 was observed. How for these spots to be located in a line showed that this lattice plane was (001) of face-centered structure. From this, it was thought that this lattice plane was a cubic (001).

[0076]The sample (2) was assumed to be a cubic, it asked for the grating constant from the peak (111) of the XRD measurement result, and the particle diameter of <001> of the particles of drawing 11 was calculated from a grating constant and the number of (001). The grating constant of (2) was 0.4031 nm. The number of the lattice plane was 41.

[0077]

(Grating constant (001) (spacing)) x (the number of lattices)

= $0.4031 \times 41 = 16.53$ [0078]From this, this particle was 16.5 nm. This particle diameter was mostly in agreement with the crystallite diameter of (2) of Table 8. Also from this, it was thought that this particle was a single crystal particle.

[0079]The IR spectrum of (2), (3), and (4) is shown in drawing 13 - 15. The IR spectrum of a BaTiO_3 particle (trade name: BTO1, boundary

chemicals company make) with a particle diameter of about 100 nm compounded by the commercial hydrothermal method for comparison is shown in drawing 16.

[0080]As for all, the absorption peak was seen 1500-cm^{-1} and near 3500-cm^{-1} . This is absorption of a carbonic acid group and a hydroxyl group. It was thought that absorption of a carbonic acid group was based on surface carbonation. Absorption had few commercial particles, and by the sample of 2 process heating method, the peak was sharp, so that the retention temperature of heat treatment was low, and it was thought that surface area was large, so that retention temperature was low.

[0081]When its attention was paid to absorption of a hydroxyl group, each sample produced with 2 process heating method was a broadcloth

peak. On the other hand, commercial particles are sharp peaks and this was considered to be because for a lattice inner-drainage acid radical to exist. As for a lattice inner-drainage acid radical, the position of oxygen and hydrogen was decided, vibration is restricted and a peak becomes sharp. On the other hand, a broadcloth peak is based on the water of adsorption, and as compared with a lattice inner-drainage acid radical, since it is free, in a peak, vibration serves as broadcloth.

[0082]In comparison between the particles of 2 process heating method, the peak of the hydroxyl group was broadcloth, so that retention temperature was high. Surface area became small and this was considered because the water of adsorption decreased, so that retention temperature was high.

[0083]TG-DTA was measured about the sample (2). From a room temperature to 1000 **, it heated by a part for 10 **/, and air was passed to the sample chamber. A measurement result is shown in drawing 17. TG curve had sudden loss in quantity near 100 **, it applied to 600 ** from 400 **, and loose loss in quantity was seen. The whole loss in quantity became about 5%. The result of having calculated the mass change before and behind measurement at the room temperature was summarized in Table 10.

[0084]

[Table 10]

TG-DTAによる質量変化

加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
0.0354	0.0346	0.008	2 %

[0085]The big difference was looked at by the loss in quantity (%) after measurement of drawing 17, and loss in quantity (%) of Table 10. Since mass change at a room temperature carried out weighing of the mass at the room temperature after heating, water is sticking to it on the surface.

For this reason, it was thought that it increased rather than the mass in 1000 ** of TG-DTA.

It was thought that grain growth of the particles was carried out in the case of heating of TG-DTA measurement, and it was thought that the half grade of loss in quantity of TG-DTA was based on the water of adsorption.

[0086]The surface area by BET was measured. Preliminary deaeration was performed at 150 ** for 2.5 hours. Nitrogen was used for adsorption gas. Surface area was 22.24m²/g as a result of measurement.

[0087]From the result of having performed characterization about above-mentioned BaTiO_3 particles, the strong point of the particles produced with 2 process heating method was summarized to below. First, although hexagonal BaTiO_3 exists, it is in the tendency which decreases, so that retention temperature is high, and is promising as raw material of a sintered compact. It is a single crystal particle. They are particles with small particle diameter. Since it does not go via the liquid phase in reaction time, there are few lattice inner-drainage acid radicals. Thus, it turned out that 2 process heating method is effective in good particle production.

[0088]As mentioned above, this example is summarized. 2 process heating method of this example is the method of heat-treating at the inside of oxygen, and low temperature previously, and heat-treating at the inside of a vacuum, and an elevated temperature behind. First, it heat-treats in oxygen as the 1st process, and remains of C and the reducing atmosphere accompanying it are prevented. It is made for Ti and Ba to become closer arrangement, and they aimed at mixing with an atomic scale. It was examined whether BaTiO_3 would be ungenerable, having heat-treated as the 2nd process, exhausting in a vacuum, having dropped CO_2 partial pressure, and preventing generation of BaCO_3 .

[0089]The experiment showed that AMORUFASU of the same presentation as TiO_2 of equimolar and the mixture of BaCO_3 generated in heat treatment in oxygen in the 1st process. In the 2nd process, it turned out that the sample which was amorphous at the 1st process crystallizes by heat treatment in a vacuum, and BaTiO_3 whose crystallite diameter is about 17–25 nm in 2 process heating method can be produced. The crystal structure was cubic BaTiO_3 mostly, although hexagonal BaTiO_3 was checked very slightly.

[0090]Characterization was performed about this BaTiO_3 particle. As a result, although hexagonal BaTiO_3 existed, it is in the tendency which decreases, so that retention temperature is high, and it turned out that it is a single crystal particle promising as raw material of a sintered compact. Since it did not go via the liquid phase in reaction time, it turned out that a lattice inner-drainage acid radical has the feature that it is few. Thus, 2 process heating method was effective in good particle

production.

[0091]

[Effect of the Invention] This invention does so an effect which is indicated below. As a result of developing 2 process thermal decomposition method of barium oxalate titanyl, it succeeded in the composition with cubic structure of barium titanate particles. The obtained barium titanate particles checked that the particles whose defects the Ba/Ti ratio obtained by there being no impurity in the inside of particles is also about 1, and does not have were obtained. This barium titanate particle is 72. It is barium titanate cera below 1000 ** since grain growth is rapidly carried out above 0 **. A mix and ceramics membrane can be obtained. this -- 1200 ** of the former -- with -- In the ceramic process calcinated in the top, energy can be saved and a device can be miniaturized. Also from such a viewpoint, this barium titanate particle is a future. It is promising as a raw material of a multilayer ceramic capacitor or an electron device.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26423

(P2003-26423A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

C 0 1 G 23/00

C 0 1 G 23/00

C 4 G 0 3 0

C 0 4 B 35/626

C 0 4 B 35/00

A 4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-209516(P2001-209516)

(22) 出願日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月21日~23日 社団法人日本セラミックス協会主催の「日本セラミックス協会2001年年会」において文書をもって発表

(71) 出願人 899000013

財団法人 理工学振興会

東京都目黒区大岡山 2-12-1

(72) 発明者 和田 智志

東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学内

(72) 発明者 鶴見 敬章

東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学内

(74) 代理人 100080883

弁理士 松隈 秀盛

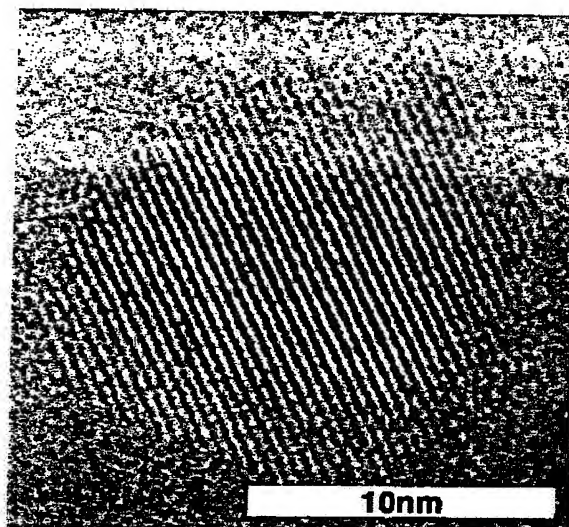
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 100nm以下の粒径を持ち、不純物や欠陥のないチタン酸バリウム粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 チタン酸バリウムの製造方法は、蓚酸バリウムチタニル4水和物を酸素雰囲気中で加熱する第1の工程と、第1の工程により得られた生成物を、減圧下で加熱する第2の工程からなる。第1の工程の加熱温度は300~500℃の範囲にあり、第2の工程の加熱温度は550~800℃の範囲にある。また、第1の工程では酸素を流し、第2の工程では 10^{-3} Torr以下に減圧する。第2の工程により得られた生成物の平均粒径は、10~100nmの範囲にある。



TEM写真 粒子状態

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の工程よりなるチタン酸バリウムの製造方法。

(イ) 稼酸バリウムチタニル4水和物を酸素雰囲気で加熱する第1の工程。

(ロ) 上記第1の工程により得られた生成物を、減圧下で加熱する第2の工程。

【請求項2】 請求項1記載のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程の加熱温度は300～500℃の範囲にあり、第2の工程の加熱温度は550～800℃の範囲にある。

【請求項3】 請求項1記載のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程の加熱温度は360～400℃の範囲にあり、第2の工程の加熱温度は600～720℃の範囲にある。

【請求項4】 請求項2または3記載のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程では酸素を流し、第2の工程では 10^{-3} Torr以下に減圧する。

【請求項5】 請求項4記載のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程の加熱は、1～5時間の範囲にあり、第2の工程の加熱は、0.5～5時間の範囲にある。

【請求項6】 請求項5記載のチタン酸バリウムの製造方法において、第2の工程により得られた生成物の平均粒径は、10～100nmの範囲にある。

【請求項7】 請求項6記載のチタン酸バリウムの製造方法において、第2の工程により得られた生成物のBa/Tiは、0.98～1.02の範囲にある。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン酸バリウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで積層コンデンサーや電子デバイスの原料となるチタン酸バリウム粒子は以下の方法で作製されてきたが、将来的に原料の微粒化が進む中で問題点を持っている。

【0003】まず、固相法は、酸化チタンと炭酸バリウムを秤量し、1000℃以上の高温で熱処理することでチタン酸バリウム粒子を作製する。この方法では不純物や欠陥のない粒子が得られるが、高温で反応させるため粒径が数μm程度の粗大粒子になり、微粒子の生成には不適当という問題点がある。

【0004】つぎに、液相法は、Ba及びTiイオン等から溶液中で成長させるため、数nmから数100nmまでチタン酸バリウム粒子の粒径の制御が容易である。しかし、溶液中の水酸基(OH)や炭化水素などの不純物もチタン酸バリウム粒子の生成中に結晶内に取り込まれること、また得られた微粒子のBa/Ti比において必ずBaイオンが不足してしまい欠陥濃度が高くなると

いう問題点がある。従って、これらの粒子を電子デバイスの原料としたとき粒子内に多数の空洞を持った組織が生成し、良好な電気特性を得ることができない。

【0005】つぎに、稼酸バリウムチタニルの通常の熱分解法は、稼酸バリウムチタニルを空気中で熱分解することでチタン酸バリウム粒子を作製する。この方法ではチタン酸バリウム粒子を合成するのに850℃以上の熱処理温度を必要とする。本方法では固相法の特徴である不純物や欠陥のないチタン酸バリウム粒子が得られるものの、その粒径は最低でも150nmまで成長するためこの粒径以下の微粒子を作製できないという問題点がある。従って、100nm以下の粒径を持ち、不純物や欠陥のないチタン酸バリウム粒子を合成する手法の開発が期待されているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、通常の空気中での熱分解では、中間反応物として炭酸バリウムと酸化チタンを経由するため850℃以上の高温が必要となることが問題点となる。従って、中間反応物として炭酸バリウムと酸化チタンを経由しないチタン酸バリウム粒子の合成法を確立することが必要である。

【0007】そのため、従来の合成法の中で、不純物や欠陥のないチタン酸バリウム粒子を合成できる稼酸バリウムチタニルの熱分解法を改良し更に発展させ、10～100nmのチタン酸バリウム粒子を合成する方法を検討する必要があると思われる。

【0008】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、100nm以下の粒径を持ち、不純物や欠陥のない正方晶又は立方晶構造を有するチタン酸バリウム粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のチタン酸バリウムの製造方法は、次の工程よりなる方法である。(イ)稼酸バリウムチタニル4水和物を酸素雰囲気で加熱する第1の工程。(ロ)上記第1の工程により得られた生成物を、減圧下で加熱する第2の工程。

【0010】ここで、上述のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程の加熱温度は300～500℃の範囲にあり、第2の工程の加熱温度は550～800℃の範囲にある場合がある。また、上述のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程の加熱温度は360～400℃の範囲にあり、第2の工程の加熱温度は600～720℃の範囲にある場合がある。

【0011】また、上述のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程では酸素を流し、第2の工程では 10^{-3} Torr以下に減圧する場合がある。また、上述のチタン酸バリウムの製造方法において、第1の工程の加熱は、1～5時間の範囲にあり、第2の工程の加熱は、0.5～5時間の範囲にある場合がある。また、上述のチタン酸バリウムの製造方法において、第2の工程

により得られた生成物の平均粒径は、10～100nmの範囲にある場合がある。また、上述のチタン酸バリウムの製造方法において、第2の工程により得られた生成物のBa/Tiは、0.98～1.02の範囲にある場合がある。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、チタン酸バリウムの製造方法にかかる発明の実施の形態について説明する。

【0013】我々の以前の研究で、蓚酸バリウムチタニルを真空中で排気しながら熱分解させると、粒径が大きくならず微細なチタン酸バリウム粒子が得られることがわかっている。しかし、得られたチタン酸バリウムは電子材料として有用な正方晶又は立方晶ではなく、六方晶構造をとる。六方晶構造のチタン酸バリウムは電子材料としては有用ではなく、このため六方晶の生成を抑制し、正方晶又は立方晶構造のチタン酸バリウム粒子をいかに得ることができるかということが問題となった。

【0014】そこで、六方晶の生成機構について調べたところ、真空中での熱分解による炭素化合物の脱離の際に酸素が余分に引き抜かれ、その結果チタンの価数が通常の4価から3価に還元されて生成する欠陥を出発点にして六方晶構造が生成することがわかってきた。そこで、欠陥を生成させないため、炭素化合物の熱分解による脱離の際には雰囲気中に多量の酸素がある状態にすることでチタンの価数変化による欠陥生成を抑制すること、そして熱分解が終了した時点で排気し、真空中で熱処理することで正方晶又は立方晶構造の微細なチタン酸バリウム粒子を得ることを検討した。

【0015】本発明のチタン酸バリウムの製造方法は、以下に示す第1の工程、および第2の工程よりなるものである。

【0016】まず、第1の工程について説明する。第1の工程は、蓚酸バリウムチタニル4水和物(BaTiO(C₂O₄)・4H₂O、以下「蓚酸塩水和物」と呼ぶ)を酸素雰囲気中で加熱する工程である。なお、第1の工程に用いる原料は、上述の蓚酸塩水和物に限定されるわけではない。第1の工程に用いる原料は、このほかバリウム及びチタンアルコキシドの混合物などを挙げることができる。

【0017】第1の工程では、酸素雰囲気にするために酸素を流している。ここで、酸素の流量は50～600ml/分の範囲にすることが望ましい。酸素の流量をこの範囲にすると酸化が十分に行なわれるという利点があるからである。

【0018】次に、第1の工程における温度条件について説明する。第1の工程では、所定の速度で温度を上昇させ、その後に所定の温度で所定の時間維持する。そして、所定の速度で温度を低下させる。ここで、昇温速度は1～10℃/分の範囲にあることが望ましい。昇温速度をこの範囲にすると酸化が十分に行なわれるという

利点があるからである。

【0019】また、昇温後に所定の温度に維持する場合、この加熱温度が300～500℃の範囲にあることが望ましく、また加熱温度が360～400℃の範囲にあることがさらに望ましい。加熱温度をこの範囲にすると炭酸バリウムの結晶化を抑制できるという利点があるからである。

【0020】また、所定の温度に維持する場合、加熱時間は、1～5時間の範囲にあることが望ましい。加熱時間をこの範囲にすると炭酸バリウムの結晶化を抑制でき、かつ酸化が十分に行なわれるという利点があるからである。

【0021】所定の温度に維持した後に、所定の速度で温度を低下させる。ここで、降温速度は1～10℃/分の範囲にすることが望ましい。降温速度をこの範囲にすると炭酸バリウムの結晶化を抑制できるという利点があるからである。

【0022】つぎに、第2の工程について説明する。第2の工程は、上述の第1の工程により得られた生成物を、減圧下で加熱する工程である。第2の工程では、10⁻³Torr以下に減圧することが望ましい。真空度をこの範囲にすると炭酸バリウムの分解温度を低下できるという利点があるからである。

【0023】次に、第2の工程における、温度条件について説明する。第2の工程では、所定の速度で温度を上昇させ、その後に所定の温度で所定の時間維持する。そして、温度を低下させる。ここで、昇温速度は1～10℃/分の範囲にすることが望ましい。昇温速度をこの範囲にすると炭酸バリウムの分解温度を低下できるという利点があるからである。

【0024】また、昇温後に所定の温度に維持する場合、加熱温度が550～800℃の範囲にあることが望ましく、また加熱温度が600～720℃の範囲にあることがさらに望ましい。加熱温度をこの範囲にするとnmサイズのチタン酸バリウム微粒子を得られるという利点があるからである。

【0025】また、所定の温度に維持する場合、加熱時間は、0.5～5時間の範囲にあることが望ましい。加熱時間をこの範囲にするとnmサイズのチタン酸バリウム微粒子を得られるという利点があるからである。

【0026】所定の温度に維持した後に、温度を低下させる。ここで、温度を低下させる方法としては、急冷するか所定の速度で低下させるかの2つがある。急冷するのはチタン酸バリウム微粒子の粒径の増大を抑制するという利点があるからである。

【0027】また、所定の速度で温度を低下させる場合は、降温速度を1～10℃/分の範囲にすることが望ましい。降温速度をこの範囲にするとチタン酸バリウム微粒子の粒径の精密な制御が可能になるという利点があるからである。

【0028】つぎに、第2の工程により得られる生成物について説明する。第2の工程により得られた生成物の平均粒径は、10～100nmの範囲にある。平均粒径がこの範囲内にあると通常の1000nm以上の粒径よりも、数百度ほど低い温度で焼結できる。又は、積層コンデンサーの原料として使用できるという利点がある。

【0029】また、第2の工程により得られた生成物のBa/Ti比は、0.98～1.02の範囲にある。Ba/Tiがこの範囲内にあると本来の誘電体としての性能を発揮できるという利点がある。

【0030】なお、上述の実施の形態では、第1の工程および第2の工程において、それぞれ独立に、昇温・所定温度維持・降温を行ったが、加熱の方法はこれに限定されるわけではない。このほか、第1の工程で昇温して所定の温度に維持した後に、雰囲気を変えながら第2の工程で維持すべき温度まで昇温して所定の温度に維持し、その後降温する方法も採用することができる。

【0031】また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0032】

【実施例】次に、本発明にかかる実施例について具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。ここでは、2工*

*程加熱法による微粒子の作製について説明する。

【0033】本実施例では、2工程加熱法でBaTiO₃微粒子を作製する為に、以下のような装置を作製した。すなわち、本装置では、試料室のふたにガスを通すための配管をした。試料室には、試料の温度が測定できるように熱電対を取り付けた。

【0034】第1の工程では、流量計で酸素の流量を調節し、出口は大気中に開放して試料室を大気圧に保つようにした。第2の工程では真空ポンプで排気し、ピラニゲージで圧力を確認した。

【0035】最初に、第1の工程について説明する。ここでの目的は、第1の工程における、酸素中の熱処理によって生成する物質を調べることである。まず、実験方法について説明する。第1の工程においては、硫酸塩水和物として市販のもの（商品名：HPBTO-1、富士チタン（株）製）を用いた。この硫酸塩水和物は、純度が99.8重量%である。

【0036】最初に、硫酸塩水和物を秤量し、白金つばへ入れ、石英ガラスウールを適量詰めた。電気炉で酸素を流しながら、これを熱処理した。昇温・降温は10℃/分で行い、1時間保持した。熱処理の保持温度と酸素流量の条件を表1にまとめた。

【0037】

【表1】

酸素中の熱処理条件

条件	酸素流量 (ml/分)	温度
(1)	50	365℃
(2)	50	400℃
(3)	100	400℃

【0038】保持温度の変化による違いを条件(1)と(2)で、酸素流量による違いを条件(2)と(3)で比較した。加熱後、室温に戻ってから秤量し、加熱前後の質量変化を求めた。

※ 【表2】

酸素中の熱処理による質量変化（保持温度による比較）

条件	加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
(1)	3.0072	1.9981	1.0091	33.556
(2)	3.0079	1.9727	1.0352	34.416

【0041】減量(%)に注目すると、温度が高い(2)が、(1)よりも減量が多かった。また、硫酸塩水和物が完全に等モルのTiO₂とBaCO₃に分解したと仮定した時の減量を計算したところ、36.020%となり、今回の熱処理の減量とほぼ一致した。これより、酸素中で熱処理した試料の組成は、等モルのTiO

※ 【0039】まず、保持温度による比較を行う。質量変化を計算したものを、表2にまとめた。

【0040】

【表2】

とBaCO₃の混合物と同じであると考えられた。

【0042】つぎに、酸素流量による比較を行った。質量変化を計算したものを、表3にまとめた。

【0043】

【表3】

酸素中の熱処理による質量変化(酸素流量による比較)

条件	加熱前(g)	加熱後(g)	減量(g)	減量(%)
(2)	3.0079	1.9727	1.0352	34.416
(3)	3.0005	1.9693	1.0312	34.568

【0044】減量(%)に注目すると、酸素流量が多い(3)が、(2)よりもわずかに減量が多かった。また、(3)も碳酸塩水和物が完全に等モルの TiO_2 と $BaCO_3$ に分解したと仮定した時の減量である36.020%と熱処理後の減量がほぼ一致した。これより、酸素中で熱処理した試料の組成は、等モルの TiO_2 と $BaCO_3$ の混合物と同じであると考えられた。

【0045】つぎに、(3)の試料について、更に構造を調べる為に、XRDとRAMANで評価した。図1に条件(3)で熱処理した試料のXRDの測定結果を示す。XRDチャートは、非常にブロードなピークが観察され、秩序だった構造ではないことがわかった。

【0046】XRDから結晶構造が観察されなかった為、更に微細な範囲での構造を調べる為に、RAMAN分光法による評価を行った。この評価は、(3)の条件で作製した試料のみを行った。図2に条件(3)で熱処理した試料のRAMAN測定結果を示す。RAMANスペクトルからはブロードなピークの重なりのような線しか*

*見られず、微細な範囲でも秩序だった構造を持たないことがわかった。

【0047】以上をまとめると、第1の工程の酸素中の熱処理では、等モルの TiO_2 と $BaCO_3$ の混合物と同じ組成のアモルファスが生成することがわかった。

【0048】つぎに、第2の工程について説明する。ここでの目的は、第2の工程における、真空中の熱処理によって生成する物質を調べることである。

【0049】実験方法について説明する。上述の第1の工程で作製した、条件(3)(酸素流量100ml/分・400℃・1時間保持)で熱処理した試料を用いた。最初に、試料を秤量し、白金るつぽに入れ、石英ウールを適量詰めた。予備排気を行ってから電気炉による加熱を行った。昇温は10℃/分で行った。熱処理の保持温度と保持時間の条件を表4にまとめた。

【0050】

【表4】

真空中の熱処理条件

条件	温度	保持時間(h)	降温
(1)	600℃	1	10℃/分
(2)	620℃	0.5	急冷
(3)	680℃	0.5	急冷
(4)	720℃	0.5	急冷

【0051】冷却条件による違いを(1)と(2)で、保持温度による違いを(2)～(4)で比較した。加熱後、室温に戻ってから秤量し、質量変化を求めた。いずれもXRDによる評価を行った。

【0052】まず、冷却条件による比較を行った。いずれも*

※れも白い粉末が得られた。(1)と(2)の質量変化を表5にまとめた。

【0053】

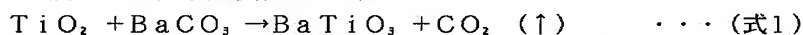
【表5】

真空中の熱処理による質量変化(酸素流量による比較)

条件	加熱前(g)	加熱後(g)	減量(g)	減量(%)
(1)	0.4997	0.4090	0.0907	18.2
(2)	0.5023	0.4376	0.0647	12.6

【0054】減量(%)に注目すると、保持時間の長い(1)の方が減量は多かった。また、 TiO_2 と $BaCO_3$ の等モル混合物から $BaTiO_3$ が生成する反応(式1)が完全に進んだと仮定した時の質量変化は1

★5.9%で、2つの試料の減量はこれとほぼ一致した。これより、いずれも $BaTiO_3$ が生成しているとわかった。



【0055】図3～4に条件(1)と(2)で熱処理した試料のXRD測定結果を示す。いずれのXRDチャー

トからも、第1相に立方晶 $BaTiO_3$ 、第2相に非常にブロードな26°付近と41°付近の六方晶 $BaTiO_3$

。特有のピークが確認できた。これより、どちらもBaTiO₃が生成していることがわかった。

【0056】次に、これらのXRDチャートの立方晶*

$$D_{hkl} = (K\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad \dots (式2)$$

ここで、

D_{hkl}: (hkl)に垂直な結晶子サイズ(m)

K:定数 0.9

λ: X線の波長(m)

β: 半価幅(rad)

θ: 回折角(rad)

【0057】半価幅はXRD測定結果の38°～40°

のピーク部分にガウス関数でフィッティングを行って、

ガウス曲線から求めた。また、半価幅βは光学系の補正

をした。外部標準法で、標準試料にはSrTiO₃単結※

* (111)ピーク(38°～40°)の半価幅から結晶子径を計算した。結晶子径の計算には、式2を用いた。

※ 晶の粉末を用いた。補正式を式3に示す。

$$\beta = B - b \quad \dots (式3)$$

ここで、

β: 補正值(rad)

B: 試料の測定値(rad)

10 b: 標準試料の測定値(rad)

結晶子径の計算結果を表6にまとめた。

【0058】

【表6】

真空中の熱処理した試料の結晶子径(保持時間による比較)

条件	λ(nm)	β(10 ⁻¹ rad)	回折角(°)	D ₁₁₁ (nm)
(1)	0.1541	8.025	19.33	18.31
(2)	0.1542	8.832	19.33	16.64

【0059】結晶子径D_{hkl}に注目すると、(2)の方が微細な結晶子径を持ち、保持時間の短い(2)の方が微細なBaTiO₃微粒子を作製出来ると言うことがわかった。これは、核成長する温度域に長時間存在しないためと考えられた。

★【0060】つぎに、保持温度による比較を行った。いずれも白い粉末が得られた。条件(2)、(3)および(4)の質量変化を表7にまとめた。

【0061】

★【表7】

真空中の熱処理による質量変化(酸素流量による比較)

条件	加熱前(g)	加熱後(g)	減量(g)	減量(%)
(2)	0.5023	0.4376	0.0647	12.6
(3)	0.5045	0.4398	0.0656	13.0
(4)	0.5027	0.4364	0.0663	13.2

【0062】減量(%)に注目すると、保持温度が高い程、わずかながら減量が多いことがわかった。また、TiO₂とBaCO₃の等モル混合物からBaTiO₃が生成する反応が完全に進んだと仮定した時の質量変化は15.9%で、3つの試料の減量はこれとほぼ一致した。これより、いずれもBaTiO₃が生成しており、保持温度が高い程反応が進んでいると考えられた。

【0063】図4～6に条件(2)～(4)で熱処理した試料のXRD測定結果を示す。いずれのXRDチャートからも、第1相に立方晶BaTiO₃、第2相に非常にブロードな26°付近と41°付近の六方晶BaTiO₃☆

☆O₃特有のピークが確認できた。また、六方晶のピークは保持温度が高い程、ブロードになる傾向を示しており、六方晶の除去には保持温度を高くすることが有効であることがわかった。

【0064】次に、これらのXRDチャートの立方晶(111)ピーク(38°～40°)の半価幅から結晶子径を計算した。結晶子径の計算には、式2および式3を用いた。結晶子径の計算結果を表8にまとめた。

【0065】

【表8】

真空中の熱処理した試料の結晶子径(保持温度による比較)

条件	λ(nm)	β(10 ⁻¹ rad)	回折角(°)	D ₁₁₁ (nm)
(2)	0.1542	8.832	19.33	16.64
(3)	0.1542	8.919	19.36	16.48
(4)	0.1542	6.625	19.40	22.19

【0066】結晶子径 D_{hkl} に注目すると、保持温度の最も高い(4)が一番大きく、(2)と(3)はほぼ同じであった。また、これらの結晶子径が温度依存を持つことより、この2工程加熱法で作製した $BaTiO_3$ 、微粒子には焼結性があると考えられた。

【0067】以上をまとめると、真空中の熱処理によって、第1の工程ではアモルファスであった試料が結晶化し、2工程加熱法で結晶子径が17~25nm程度の $BaTiO_3$ を生成できることがわかった。結晶構造はほぼ立方晶 $BaTiO_3$ であり、ごく僅かに六方晶 $BaTiO_3$ が確認された。

* 【表9】

評価方法と試料

評価方法	試料
RAMAN (微細な結晶構造)	(2) (3) (4)
TEM (凝集状態と粒径)	(2)
IR (不純物)	(2) (3) (4)
TG-DTA (不純物)	(2)
BET (表面積)	(2)

【0071】評価結果について説明する。図7~9に(2)(3)および(4)のラマンスペクトルをしめす。いずれも立方晶 $BaTiO_3$ と六方晶 $BaTiO_3$ のピークが確認できた。また、保持温度が高い程、六方晶 $BaTiO_3$ のピークはブロードになる傾向を示し、XRDの結果と一致した。ここからも、六方晶 $BaTiO_3$ の除去に保持温度を高くすることが有効であることがわかった。

【0072】図10~11は(2)の粒子を観察したTEM写真である。TEM観察からは六方晶 $BaTiO_3$ と見られる粒子は発見されなかった。

【0073】図10では、いくつかの粒子が重なっている様子が観察された。粒と粒の間にははっきりとした粒界は無く、しかしながら隙間も存在しておらず、かなり強い力で凝集していると考えられた。

【0074】図11は、一つの粒子だけに分散した状態の粒子である。はっきりとした格子面が観察でき、その方向が一つであることから、単結晶粒子であると考えられた。格子面を示す線の本数は41本であった。

【0075】この粒子について電子線回折を行った結果、図12に示すようなはっきりとしたスポットが観察された。これらのスポットの並び方より、この格子面が面心構造の(001)であることがわかった。これより、この格子面は立方晶(001)であると考えられた。

【0076】試料(2)を立方晶と仮定し、XRD測定結果の(111)ピークから格子定数を求め、格子定数と(001)の数から図11の粒子の<001>の粒子径を計算した。(2)の格子定数は0.4031nmであった。格子面の本数は41本であった。

*【0068】上述の結果から、2工程加熱法で $BaTiO_3$ 、微粒子を作製できることがわかった。そこで、更にこの $BaTiO_3$ 、微粒子についてキャラクターゼーションを行うこととした。

【0069】ここで、実験方法について説明する。評価はRAMAN・TEM・IR・TG-DTA・BETを用いた。評価方法および試料を表9にまとめた。試料の番号と条件は表4に準拠した。表4における条件(2)(3)および(4)の試料を用いた。

【0070】

* 【表9】

【0077】
 $(\text{格子定数} \times (\text{001の面間隔})) \times (\text{格子の数})$
 $= 0.4031 \times 41$
 $= 16.53$

【0078】これより、この粒子は16.5nmであった。この粒径は表8の(2)の結晶子径とほぼ一致した。このことから、この粒子は単結晶粒子であると考えられた。

【0079】図13~15に(2)(3)および(4)のIRスペクトルを示す。また、比較の為に市販の水熱法で合成された粒径約100nmの $BaTiO_3$ 、微粒子(商品名: BTO1、境化学社製)のIRスペクトルを図16に示す。

【0080】いずれも 1500cm^{-1} と 3500cm^{-1} 付近に吸収ピークが見られた。これは、炭酸基と水酸基の吸収である。炭酸基の吸収は表面の炭酸化によるものと考えられた。市販の微粒子が一番吸収が少なく、2工程加熱法の試料では熱処理の保持温度が低い程ピークがシャープになっており、保持温度が低いほど表面積が大きいと考えられた。

【0081】水酸基の吸収に着目すると、2工程加熱法で作製した試料はいずれもブロードなピークであった。これに対し、市販の微粒子はシャープなピークで、これは格子内水酸基が存在する為であると考えられた。格子内水酸基は酸素と水素の位置が決まっており、振動が限られピークがシャープになる。これに対し、ブロードなピークは吸着水によるもので、振動が格子内水酸基と比較して自由な為、ピークはブロードとなる。

【0082】また、2工程加熱法の微粒子間での比較では、保持温度が高い程、水酸基のピークはブロードであ

った。これは、保持温度が高い程、表面積が小さくなり、吸着水が少なくなった為と考えられた。

【0083】試料(2)について、TG-DTAを測定した。室温から1000℃まで、10℃/分で加熱し、試料室には空気を流した。測定結果を図17に示す。TG曲線は100℃付近に急な減量があり、400℃から*

TG-DTAによる質量変化

加熱前 (g)	加熱後 (g)	減量 (g)	減量 (%)
0.0354	0.0346	0.008	2 %

【0085】図17の測定後の減量(%)と表10の減量(%)に大きな差が見られた。室温での質量変化は、加熱後に室温で質量を秤量した為、水が表面に吸着しており、この為にTG-DTAの1000℃での質量よりも増量したと考えられた。また、TG-DTA測定の加熱の際に微粒子は粒成長していると考えられ、TG-DTAの減量の半分程度は吸着水によると考えられた。

【0086】BETによる表面積の測定を行った。予備脱気は2.5時間150℃で行った。吸着ガスには窒素を用いた。測定の結果、表面積は22.24m²/gであった。

【0087】上述のBaTiO₃微粒子についてのキャラクタリゼーションを行った結果から、2工程加熱法で作製した微粒子の長所を以下にまとめた。まず、六方晶BaTiO₃が存在するものの、保持温度が高い程減少する傾向にあり、焼結体の原材料としては有望である。また、単結晶粒子である。また、粒径が小さい微粒子である。また、反応時に液相を経由しない為に格子内水酸基が少ない。このように、2工程加熱法は良質な微粒子作製に有効であることがわかった。

【0088】以上、本実施例についてまとめる。本実施例の2工程加熱法は先に酸素中・低温で熱処理し、後に真空中・高温で熱処理する方法である。まず、第1の工程として酸素中で熱処理し、Cの残留とそれに伴う還元雰囲気を防ぐ。また、TiとBaがより密接な配置になるようにし、原子スケールでの混合を狙った。第2の工程として、真空中で排気しながら熱処理し、CO₂分圧を下げて、BaCO₃の生成を防ぎながらBaTiO₃を生成出来ないか検討した。

【0089】実験の結果、第1の工程における、酸素中の熱処理では、等モルのTiO₂とBaCO₃の混合物と同じ組成のアモルファスが生成することがわかった。第2の工程では、真空中の熱処理によって、第1の工程ではアモルファスであった試料が結晶化し、2工程加熱法で結晶粒径が17~25nm程度のBaTiO₃を作製できることがわかった。結晶構造はごく僅かに六方晶BaTiO₃が確認されたものの、ほぼ立方晶BaTiO₃であった。

【0090】更にこのBaTiO₃微粒子についてキャラクタリゼーションを行った。その結果、六方晶BaTiO₃が存在するものの、保持温度が高い程減少する傾向にあり、焼結体の原材料としては有望な単結晶粒子であることがわかった。また、反応時に液相を経由しない為に格子内水酸基が少ないという特徴を持つことがわかった。このように、2工程加熱法は良質な微粒子作製に有効であった。

*600℃にかけて緩やかな減量が見られた。全体の減量は5%程度となった。室温で測定前後の質量変化を計算した結果を表10にまとめた。

【0084】

【表10】

【0091】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。蓚酸バリウムチタニルの2工程熱分解法を開発した結果、立方晶構造を持つチタン酸バリウム微粒子の合成に成功した。また、得られたチタン酸バリウム微粒子は粒子内部には不純物がなく、また得られたBa/Ti比もほぼ1であり、欠陥のない粒子が得られることを確認した。またこのチタン酸バリウム微粒子は720℃以上で急激に粒成長することから、1000℃以下でチタン酸バリウムセラミックスやセラミックス膜を得ることができる。これによって従来1200℃以上で焼成されてきたセラミックスプロセスにおいて、エネルギーを節約でき、装置を小型化できる。このような観点からも、このチタン酸バリウム微粒子は将来の積層コンデンサーや電子デバイスの原料として有望である。

【図面の簡単な説明】

【図1】蓚酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理したときのXRDプロファイルを示す図である。

【図2】蓚酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理したときのRAMANスペクトルを示す図である。

【図3】蓚酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中600℃で1時間熱処理したときのXRDプロファイルを示す図である。

【図4】蓚酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中620℃で0.5時間熱処理したときのXRDプロファイルを示す図である。

【図5】蓚酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中680℃で0.5時間熱処理したときのXRDプロファイルを示す図である。

【図6】蓚酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中720℃で0.5時間熱処理したときのXRD

Dプロファイルを示す図である。

【図7】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中620℃で0.5時間熱処理したときのRAMANスペクトルを示す図である。

【図8】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中680℃で0.5時間熱処理したときのRAMANスペクトルを示す図である。

【図9】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中720℃で0.5時間熱処理したときのRAMANスペクトルを示す図である。

【図10】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中620℃で0.5時間熱処理して得られた微粒子生成物の凝集状態を示すTEM写真である。

【図11】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中620℃で0.5時間熱処理して得られた生成物の粒子状態を示すTEM写真である。

【図12】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した*

*後に、真空中620℃で0.5時間熱処理して得られた微粒子生成物の電子線回折図形を示すものである。

【図13】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中620℃で0.5時間熱処理したときのIRスペクトルを示す図である。

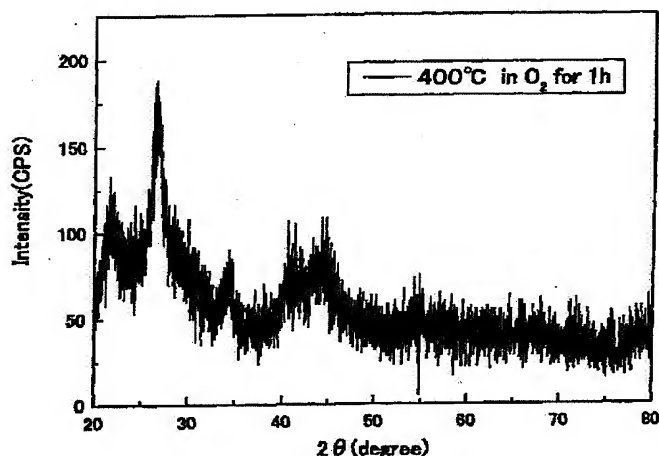
【図14】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中680℃で0.5時間熱処理したときのIRスペクトルを示す図である。

【図15】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中720℃で0.5時間熱処理したときのIRスペクトルを示す図である。

【図16】 市販の水熱法で合成された微粒子のIRスペクトルを示す図である。

【図17】 蔞酸塩水和物を酸素中400℃で熱処理した後に、真空中620℃で0.5時間熱処理して得られた生成物についてのTG-DTA曲線を示す図である。

【図1】



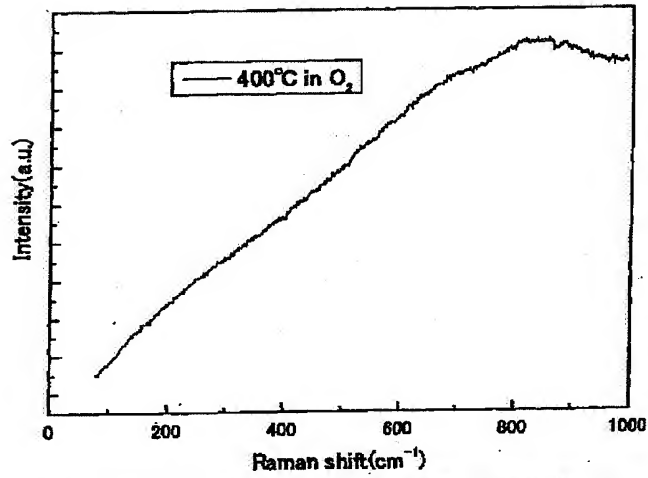
XRDプロファイル 蔞酸塩水和物の酸素中400℃熱処理

【図10】



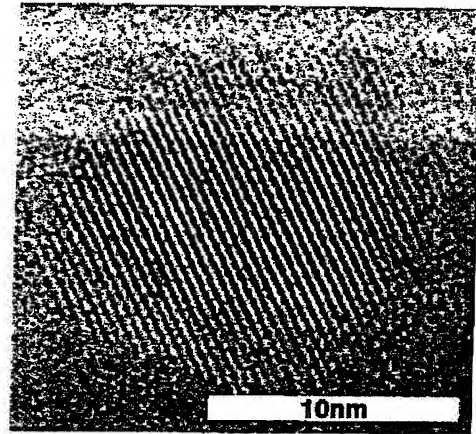
TEM写真 凝集状態

【図2】



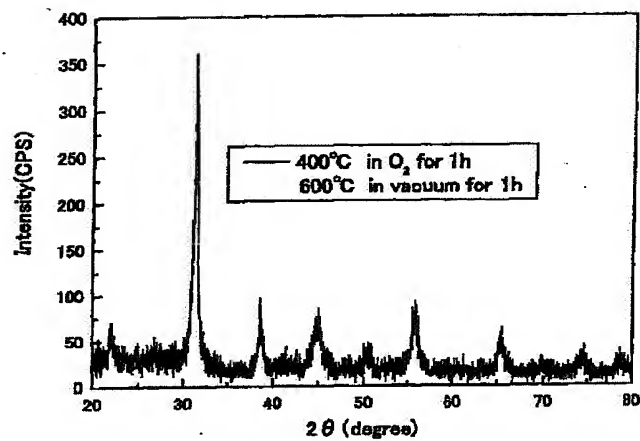
RAMANスペクトル 蓚酸塩水和物の酸素中400°C熱処理

【図11】



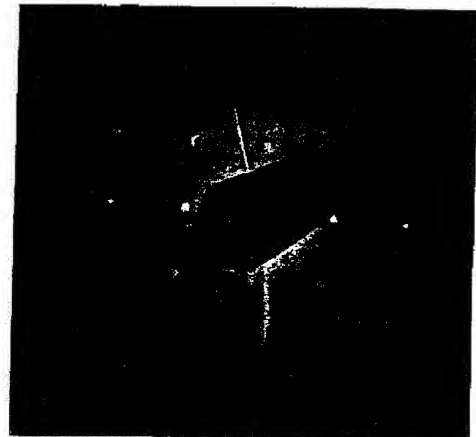
TEM写真 粒子状態

【図3】



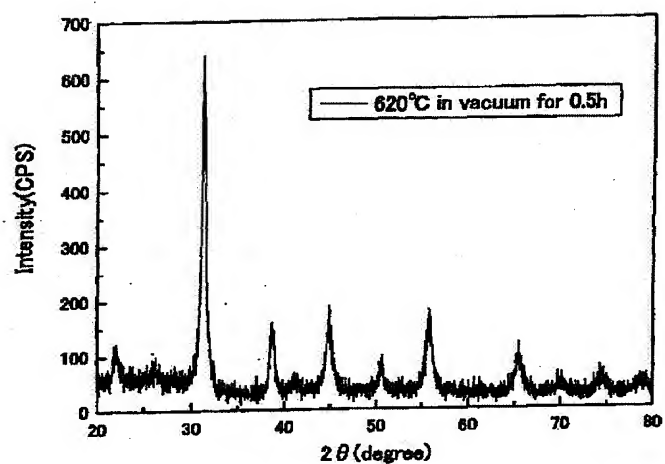
XRDプロフィール 酸素中→真空中600°C1時間熱処理 降温10° C/分

【図12】



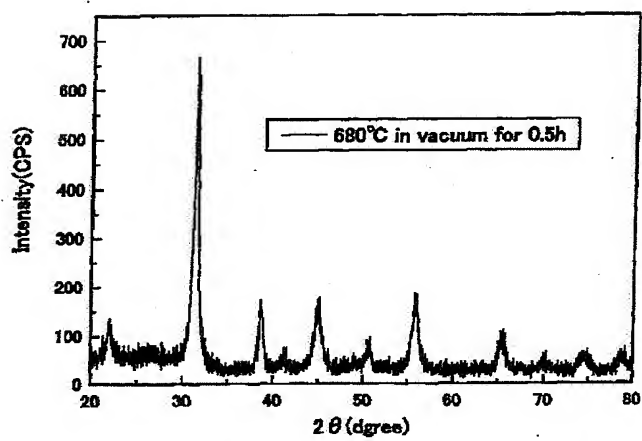
微粒子の電子線回折図形

【図4】



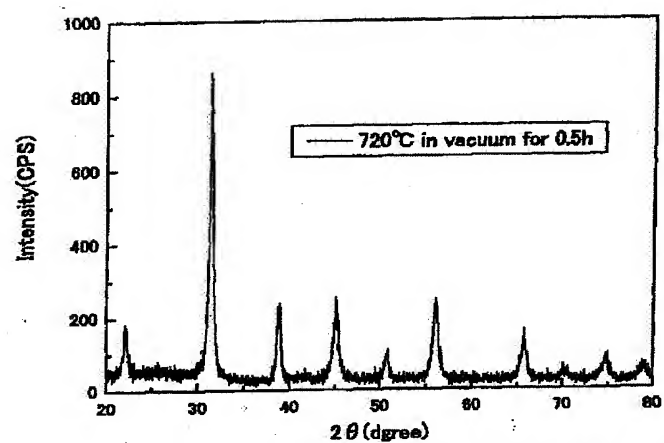
XRDプロファイル 酸素中熱処理→真空中620°C 0.5時間熱処理

【図5】



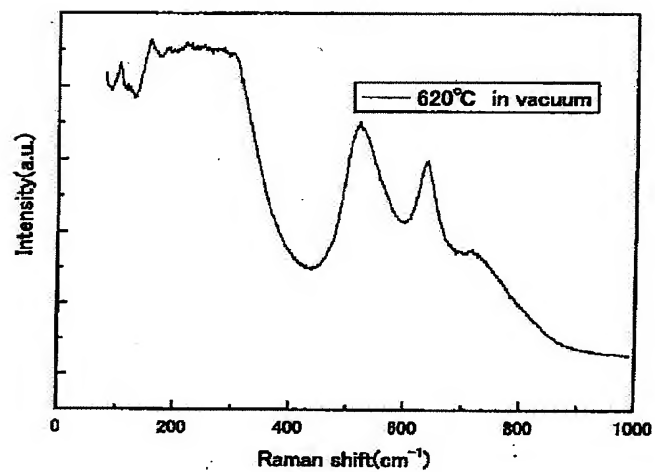
XRDプロファイル 酸素中→真空中680°C 0.5時間熱処理

【図6】



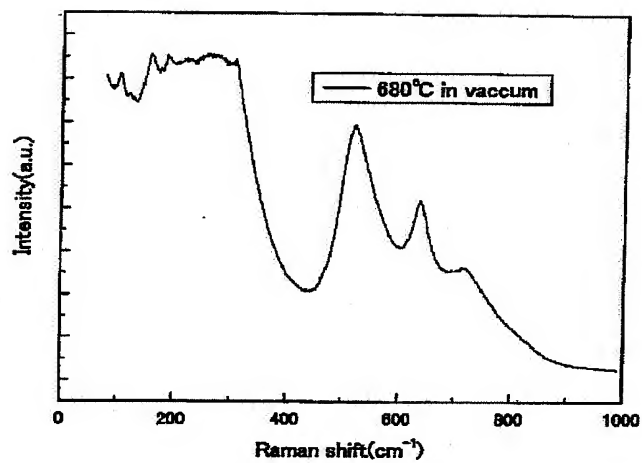
XRDプロファイル 酸素中→真空中720°C 0.5時間熱処理

【図7】



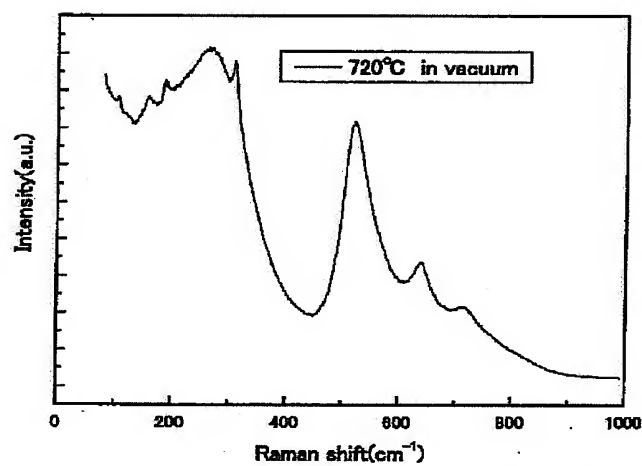
RAMANスペクトル 真空中620°C 0.5時間熱処理

【図8】



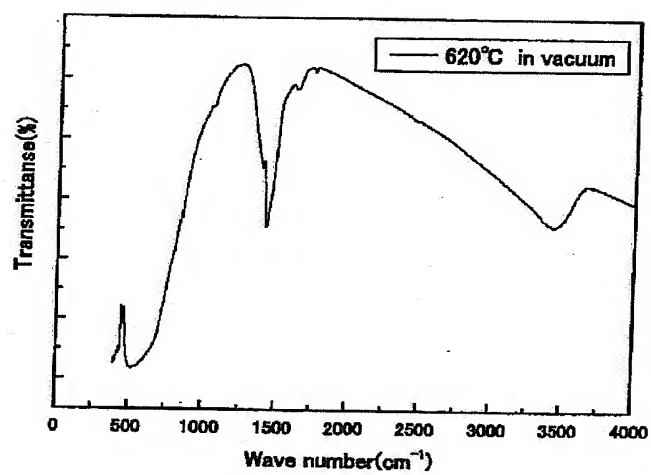
RAMANスペクトル 真空中680°C 0.5時間熱処理

【図9】



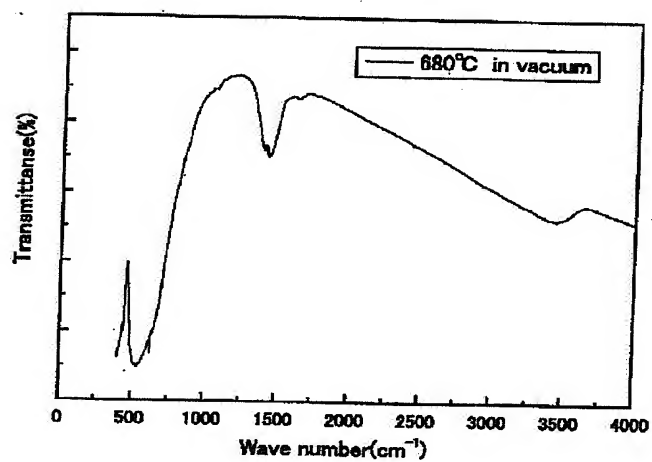
RAMANスペクトル 真空中720°C 0.5時間熱処理

【図13】



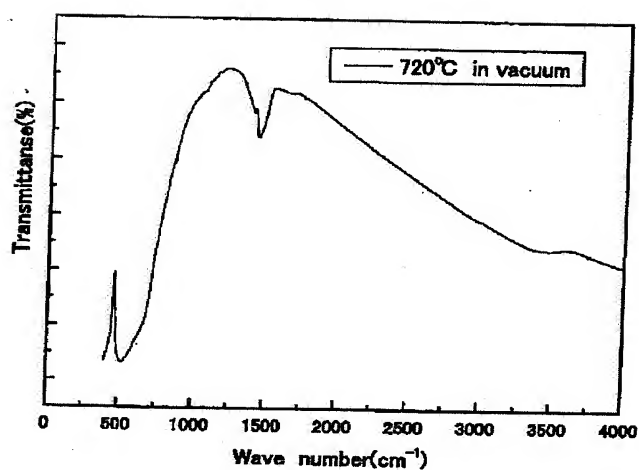
IRスペクトル 真空中620°C 0.5時間熱処理

【図14】



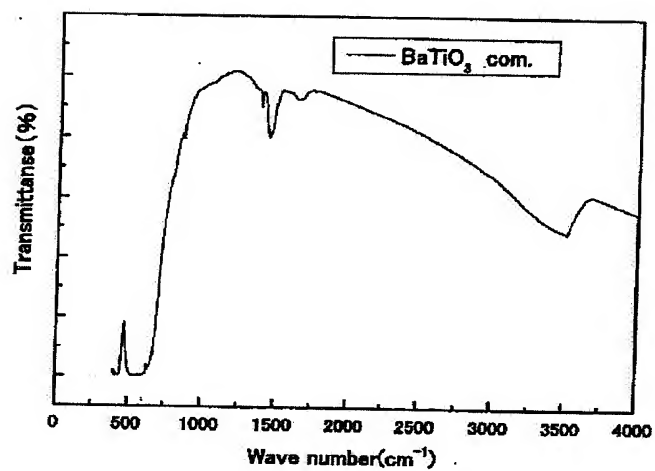
IRスペクトル 真空中680°C 0.5時間熱処理

【図15】



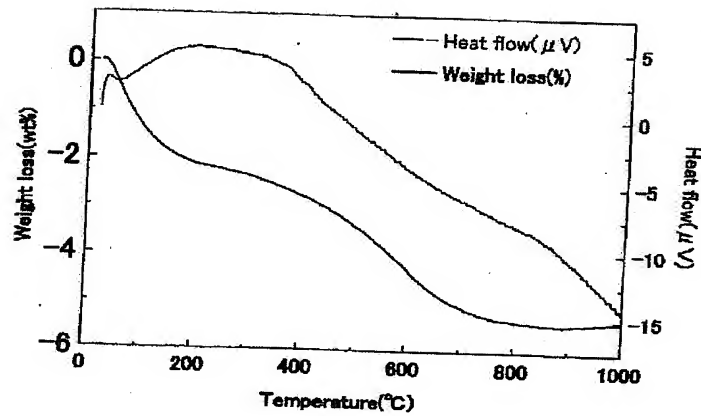
IRスペクトル 真空中720°C 0.5時間熱処理

【図16】



IRスペクトル 市販(水熱法で合成)

【図17】



TG-DTA曲線 2段階加熱法(酸素中400° C→真空中620° C)

フロントページの続き

(72)発明者 榎原 美保
 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工
 業大学内

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 BA09 GA01 GA08
 4G047 CA07 CB04 CC03 CD04